

1075220362

PCT/JP2004/007139

Rec'd PCT/PTO 19 JAN 2005

19.5.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D	10 JUN 2004
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年12月24日

出願番号  
Application Number: 特願2003-426503

[ST. 10/C]: [JP2003-426503]

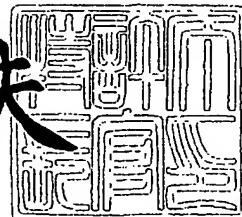
出願人  
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年3月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

出証番号 出証特2004-3025374

【書類名】 許願  
【整理番号】 J14847A1  
【提出日】 平成15年12月24日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03F 7/022  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社  
内  
【氏名】 鳴谷 聰  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社  
内  
【氏名】 増島 正宏  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社  
内  
【氏名】 新田 和行  
【特許出願人】  
【識別番号】 000220239  
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100106909  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 棚井 澄雄  
【代理人】  
【識別番号】 100064908  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 志賀 正武  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100101465  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 青山 正和  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100094400  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鈴木 三義  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100106057  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 柳井 則子  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 008707  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0117103

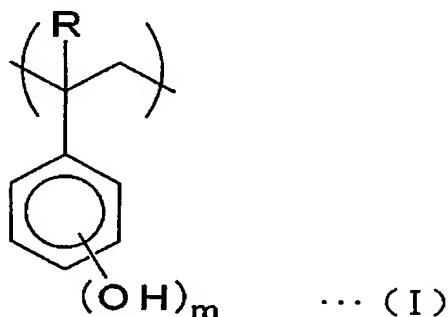
【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) 放射線の照射により酸を発生する酸発生剤、及び(C) 架橋性ポリビニルエーテル化合物を含む3成分系化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物又は(A')前記(A)成分と前記(C)成分との反応性生成物からなる酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂及び前記(B)成分を含む2成分系化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物において、

前記(A)成分は、下記一般式(I)

## 【化1】

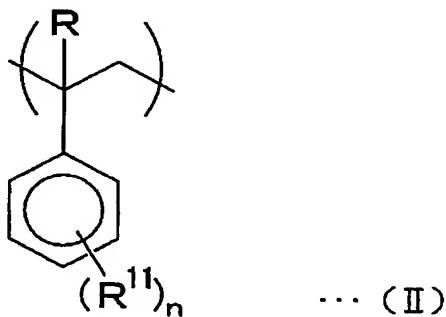


(式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、mは1～3の整数を表す。)  
で表される( $\alpha$ -メチル)ヒドロキシスチレンから誘導される単位(a1)と、酸解離性溶解抑制基を有さないアルカリ不溶性単位(a2)とを有し、かつ当該(A)成分の2.38質量%のTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液に対する溶解速度が10～100nm/秒であることを特徴とする化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

## 【請求項2】

前記構成単位(a2)が、下記一般式(II)で表される( $\alpha$ -メチル)スチレンから誘導される単位であることを特徴とする請求項1に記載の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

## 【化2】



(式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、R<sup>11</sup>は炭素数1～5のアルキル基を表し、nは0または1～3の整数を表す。)

## 【請求項3】

前記(A)成分中の前記構成単位(a2)の割合が5～35モル%であることを特徴とする請求項1または2に記載の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

## 【請求項4】

前記3成分系化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物である請求項1～3のいずれかに記載の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

**【請求項5】**

前記2成分系化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物である請求項1～3のいずれかに記載の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

**【請求項6】**

前記(A)成分の質量平均分子量が1500～30000であることを特徴とする請求項4に記載の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

**【請求項7】**

前記(A')成分の質量平均分子量が20000～150000であることを特徴とする請求項5に記載の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

**【請求項8】**

前記(B)成分が、分解点が120℃以上の酸発生剤であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

**【請求項9】**

前記(B)成分が、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン系酸発生剤であることを特徴とする請求項8に記載の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

**【請求項10】**

さらに(D)含窒素有機化合物を含有することを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

**【請求項11】**

請求項1～10のいずれか一項に記載の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、P E B(露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法

【技術分野】

**【0001】**

本発明は化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物及びレジストパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

**【0002】**

近年、半導体素子の集積度はますます高まっている。

これまで、半導体素子の集積度の向上に寄与する化学增幅型のレジストについては多数の提案がなされている。

下記特許文献1には、Krfエキシマレーザー光に対する透明性の高いポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素をt-booc(tertriphenylcarboxyl)基のような第3級アルキルオキシカルボニル基、1-エトキシエチル基のようなアセタール基などの酸解離性のアルカリ溶解抑制基により置換した基材樹脂と酸発生剤を主成分とした2成分系のレジストが記載されている。

当該特許文献1に提案されたレジストにおけるレジストパターン形成の原理の概要は、次のとおりである。すなわち、基材樹脂はt-booc基等のアルカリ溶解抑制基を有することにより、そのアルカリ溶解性がt-booc基等を有さないポリヒドロキシスチレンに比べ低くなっている。そして、そのような樹脂を酸発生剤と混合し、選択的に露光すると露光部では酸発生剤から発生した酸の作用によりt-booc基等が解離し、ポリヒドロキシスチレンが生成し、アルカリ可溶性となる。

【特許文献1】特開平4-211258号公報

【特許文献2】特開平10-268508号公報

【特許文献3】特開2003-167357号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

**【0003】**

しかしながら、前記特許文献1に記載の技術では、選択露光時の基材樹脂のアルカリ溶解性は、露光によりt-booc基等が解離してポリヒドロキシスチレンが本来有するアルカリ溶解性を取り戻すというもので、それ以上のアルカリ溶解性は得られない。よって、解像性等の点で不充分である。また、アルカリ溶解抑制基を用いていることで、アルカリ現像する際のディフェクトのリスクが非常に高い。

**【0004】**

前記特許文献2には、ヒドロキシスチレン単位とシクロヘキサノール単位を有する樹脂を予めエーテル基で架橋化させた樹脂を用いたレジスト材料が提案されているが、ディフェクトの問題があり、不十分である。

なお、ディフェクトとは、例えばKLAテクニコール社の表面欠陥観察装置（商品名「KLA」）により、現像後のレジストパターンの真上から観察した際に検知されるスカムやレジストパターンの不具合全般のことである。

前記特許文献3には、ヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の一部をアセタール基等のアルカリ溶解抑制基で保護した樹脂と、酸発生剤と、架橋性ポリビニルエーテル化合物を含むホトレジス組成物が提案され、プリベークにより上記樹脂と上記ポリビニルエーテル化合物を架橋させた後、露光、PEB（露光後加熱）、現像してパターニングを行っているが、上記樹脂にはアルカリ溶解抑制基を導入している為、ディフェクトの問題があり不十分である。

**【0005】**

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、解像性の向上とディフェクトの低減を実現できるポジ型レジスト組成物及びレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

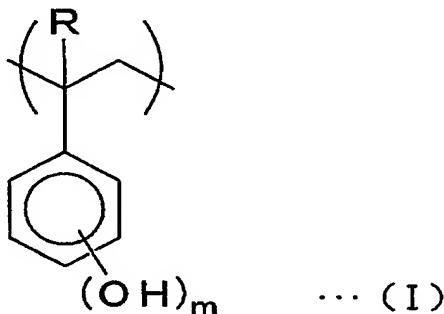
## 【0006】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

第1の発明は、(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) 放射線の照射により酸を発生する酸発生剤、及び(C) 架橋性ポリビニルエーテル化合物を含む3成分系化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物又は(A') 前記(A)成分と前記(C)成分との反応性生成物からなる酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂及び前記(B)成分を含む2成分系化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物において、

前記(A)成分は、下記一般式(I)

## 【化1】



(式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、mは1～3の整数を表す。)

で表される( $\alpha$ -メチル)ヒドロキシスチレンから誘導される単位(a1)と、酸解離性溶解抑制基を有さないアルカリ不溶性単位(a2)とを有し、かつ当該(A)成分の2.38質量%のTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液に対する溶解速度が10～100nm/秒であることを特徴とする化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物である。

第2の発明は、本発明の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB(露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明においては、解像性の向上とディフェクトの低減を実現できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

## [化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物]

## 第1の実施形態

第1の実施形態の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) 放射線の照射により酸を発生する酸発生剤、及び(C) 架橋性ポリビニルエーテル化合物を含む3成分系化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物において、

前記(A)成分は、前記一般式(I)で表される( $\alpha$ -メチル)ヒドロキシスチレンから誘導される単位(a1)と、酸解離性溶解抑制基を有さないアルカリ不溶性単位(a2)とを有し、かつ当該(A)成分の2.38質量%のTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液に対する溶解速度が10～100nm/秒であることを特徴とする化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物である。

## 【0009】

- ・ (A) アルカリ可溶性樹脂
- ・ (α-メチル)ヒドロキシスチレンから誘導される単位(a1)

構成単位(a1)を有することにより、(A)成分全体としてアルカリ可溶性となると共にプレベーク時の加熱により(A)成分と(C)成分との架橋化反応生成物が得られる

前記式 (I) 中、Rは水素原子又はメチル基であり、水素原子であることが好ましい。mは、工業上入手しやすい等の点から、1であることが好ましい。

水酸基の置換位置はo一位、m一位、p一位のいずれでもよい。mが2または3の場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。mが1である場合、o一位、m一位、p一位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であることからp一位が好ましい。

なお、「(α-メチル)ヒドロキシスチレン」とは、ヒドロキシスチレンとα-メチルヒドロキシスチレンの一方あるいは両方を意味する。「(α-メチル)ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位」は、(α-メチル)ヒドロキシスチレンのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

また、本明細書において、「単位」または「構成単位」とはポリマー（重合体）を構成するモノマー単位を意味する。

#### 【0010】

構成単位(a1)の割合は、後述する(C)成分との反応による溶解性の制御の点から、(A)成分中60モル%以上であることが好ましく、70~90モル%、好ましくは75~85モル%とされる。

#### 【0011】

・・酸解離性溶解抑制基を有さないアルカリ不溶性単位(a2)

構成単位(a2)において、「酸解離性溶解抑制基を有さない」とは、フェノール性水酸基を有する単位において、前記水酸基の水素原子が、上記tert-ブートキシカルボニル基、エトキシエチル基等のような酸解離性のアルカリ溶解抑制基で置換されている構成単位や、(メタ)アクリレート単位[(メタ)アクリレートは、アクリレートとメタクリレートの一方または両方を示す]のカルボキシル基のOH基がアルキルオキシ基で置換された第3級エステル構成単位を除く意味である。

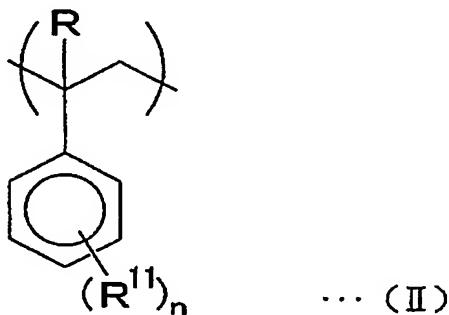
後述する(B)成分から発生する酸成分による影響を受けがたく、かつアルカリ不溶性(アルカリ現像液に対して不溶性)である構成単位(a2)を有することにより、アルカリ現像によるレジストパターンの膨潤を防ぐことができ、特に微細なパターンの解像性の向上を図ることができる。

#### 【0012】

構成単位(a2)としては、上述の様に酸解離性溶解抑制基を有さないものであり、アルカリ不溶性であれば特に限定するものではないが、下記一般式(II)で表される(α-メチル)スチレンから誘導される単位であると耐ドライエッティング性に優れ好ましい。

#### 【0013】

##### 【化2】



(式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、R¹¹は炭素数1~5のアルキル基を表し、nは0または1~3の整数を表す。)

#### 【0014】

なお、「(α-メチル)スチレン」とは、スチレンとα-メチルスチレンの一方あるい

は両方を意味する。「 $\alpha$ -メチル) スチレンから誘導される構成単位」は、前記一般式(I I)から明らかであるが、( $\alpha$ -メチル) スチレンのエチレン性二重結合が開裂して構成される構成単位を意味する。

#### 【0015】

式(I I)中、 $R^{1,1}$ は、炭素数1～5の直鎖又は分岐状アルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基又はエチル基が好ましい。

$n$ は、0または1～3の整数である。これらのうち、 $n$ は0または1であることが好ましく、特に工業上0であることが好ましい。

なお、 $n$ が1～3である場合には、 $R^3$ の置換位置はo一位、m一位、p一位のいずれでもよく、さらに、 $n$ が2または3の場合には、任意の置換位置を組み合わせができる。

#### 【0016】

前記(A)成分中の前記構成単位(a 2)の割合は5～35モル%、好ましくは10～30モル%、さらに好ましくは15～25モル%であると望ましい。下限値以上とすることにより現像時の未露光部の膜減り等の不都合を抑制し、解像性を向上させることができる。また、アルカリ現像によるレジストパターンの膨潤を防ぐことができ、特に微細なパターンの解像性の向上を図ることができる。上限値以下にすることにより有機溶剤に可溶とすることが容易となる。

#### 【0017】

##### ・溶解速度

(A)成分は、2.38質量%のTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液に対する溶解速度が10～100nm/秒、好ましくは20～80nm/秒である。

100nm/秒以下という小さな溶解速度を有することにより、解像性が向上する。これは、後述する様に、前記(C)成分と前記(A)成分間で形成された架橋構造が露光部では、酸の作用を受けて壊れることにより、アルカリ現像液に溶解する一方で未露光部ではアルカリ現像液に溶解しないことから、界面のコントラストを大きくすることができるからであると推測される。また、ディフェクト低減の効果が得られる。

また、10nm/秒以上とすることにより、有機溶剤に溶解し、レジストとすることができます。

溶解速度は例えば構成単位(a 1)、(a 2)の割合を変更することによって調整可能である。例えば構成単位(a 2)の割合を多くすることにより、溶解速度を小さくすることができる。

#### 【0018】

溶解速度の値は、具体的には次のようにして求めた値である。

まず、シリコンウェーハ上に(A)成分を有機溶剤に溶解した溶液を塗布し、加熱処理によって有機溶剤を加熱により揮散[プリベーク(PB)]させることにより、樹脂被膜(厚さ500～1300nm、例えば厚さ1000nm)を形成する。有機溶剤は後述する様な化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物に用いられる公知のものの中から適宜選択する。また、(A)成分の濃度もレジスト組成物中の濃度と同様とすることができますが、例えば10～25質量%、例えば20質量%とされる。次に該樹脂被膜の膜厚を測定した後、このウェーハを、23℃、2.38質量%のTMAH水溶液に浸す。そして、樹脂膜が完全に溶解する時間を測定し、これより単位時間当たりの樹脂被膜の膜減り量(nm/秒)を求める。

このようにして求めた樹脂被膜の膜減り量が(A)成分の溶解速度である。

#### 【0019】

なお、(A)成分には、共重合可能な前記構成単位(a 1)と前記構成単位(a 2)の他の構成単位が含まれていてもよいが、これらの構成単位の合計が80モル%以上、好ま

しくは90モル%であることが望ましく、最も好ましくは10モル%である。ただし、ディフェクト低減の点等から、(A)成分は好ましくは前記構成単位(a1)と前記構成単位(a2)からなることが望ましい。

また、(A)成分は、質量平均分子量が異なる樹脂や、構成単位の割合が異なる樹脂等を1種または2種以上混合して用いることができる。

また、(A)成分は、構成単位(a1)、(a2)を誘導するモノマー等を公知のラジカル重合やリビングアニオン重合することにより製造することができる。

#### 【0020】

(A)成分の質量平均分子量( $M_w$ :ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の値)は例えれば1500~30000、好ましくは2000~20000、さらに3000~20000であることが、経時安定性の点、ディフェクト低減の点から好ましい。また、この範囲であれば溶剤不溶性となったり、耐ドライエッティング性が低下したりすることを防ぐことができる。

なお、(A)成分の分散度( $M_w/M_n$ : $M_n$ は数平均分子量)は、解像性向上、ディフェクト低減の点から、1.0~5.0、好ましくは1.0~3.0であることが好ましい。

#### 【0021】

- ・(C)架橋性ポリビニルエーテル化合物

- ・(C)成分は前記(A)成分に対して架橋剤として作用するものである。

(C)成分の架橋性ポリビニルエーテル化合物は、以下の様な作用を有するものである。すなわち(C)成分は、(A)成分に対して以下の様に機能する。すなわち、本実施形態の3成分系化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物を基板等に塗布し、80~150℃、好ましくは120℃以上の温度でプレベークすると、この加熱により(C)成分と(A)成分との架橋反応が生じ、基板全面にアルカリ不溶化または難溶化レジスト層が形成される。そして、露光工程、PEB工程においては、(B)成分から発生した酸の作用により、該架橋が分解され、露光部はアルカリ可溶性へ変化し、未露光部はアルカリ不溶のまま変化しない。そのため、アルカリ現像により露光部を除去し、レジストパターンを形成することができる。

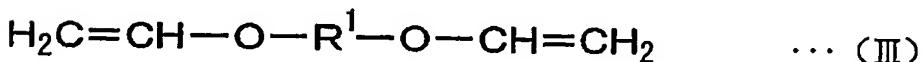
したがって、(C)成分としては、この様な機能を有するものであれば、その種類に特に制限はない。

(C)成分としては、具体的には架橋性の少なくとも2個のビニルエーテル基を有する化合物を用いることができる。具体的には、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,3-ブタジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルなどが挙げられる。これらの中では、架橋性ジビニルエーテル化合物がより好ましい。

そして、ジビニルエーテル化合物としては、下記一般式(I II)で示すものも好ましい。

#### 【0022】

##### 【化3】



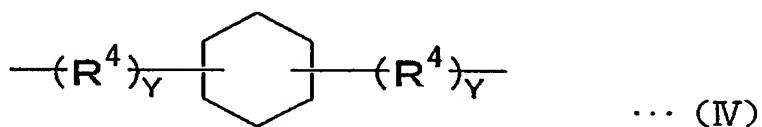
#### 【0023】

前記一般式(I II)において、 $\text{R}^1$ は、置換基を有していてもよい、炭素原子数1

～10の分岐鎖状、直鎖状のアルキレン基、または前記一般式(IV)で表されるものである。なお、当該アルキレン基は主鎖に酸素結合（エーテル結合）を含んでいても良い。

【0024】

【化4】



【0025】

一般式(IV)中、 $R^4$ も、置換基を有していてもよい、炭素原子数1～10の分岐鎖状、直鎖状のアルキレン基であり、当該アルキレン基は、主鎖に酸素結合（エーテル結合）を含んでいても良い。 $Y$ は0または1である。 $R^1$ としては、 $-C_4H_8-$ 、 $-C_2H_4OC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4-$ 、及び一般式(IV)で表されるものが好ましく、中でも一般式(IV)で表されるものが好ましく、特に $R^4$ の炭素数が1で、 $Y$ が1のもの（シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル〔以下、CHDVEと略記する〕）が好ましい。

(C) 成分は、1種または2種以上混合して用いることができる。

【0026】

- ・ (B) 放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明において、(B)成分は、さらに、従来の化学增幅型ホトレジスト組成物において使用されている公知の酸発生剤を含有してもよい。酸発生剤は、これまでヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩、オキシムスルホネート類、ビスマルキルまたはビスマリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ（ビスマルホニル）ジアゾメタン類、ジアゾメタンニトロベンジルスルホネート類、イミノスルホネート類、ジスルホン類など多種のものが知られているので、このような公知の酸発生剤から特に限定せずに用いることができる。

ジアゾメタン系酸発生剤の具体例としては、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1,1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2,4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン等が挙げられる。

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 $\alpha$ -（メチルスルホニルオキシイミノ）-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（メチルスルホニルオキシイミノ）-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ）-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ）-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（エチルスルホニルオキシイミノ）-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（プロピルスルホニルオキシイミノ）-p-メチルフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -（メチルスルホニルオキシイミノ）-p-ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。これらの中で、 $\alpha$ -（メチルスルホニルオキシイミノ）-p-メトキシフェニルアセトニトリルが好ましい。

オニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフルオニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのペプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ（4-メチルフェニル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのペプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのペプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチル

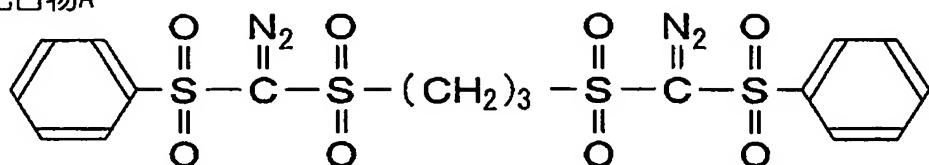
スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。

ポリ(ビスマスルホニル)ジアゾメタン系酸発生剤としては、例えば、以下に示す構造をもつ1, 3-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物A、分解点135℃)、1, 4-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ブタン(化合物B、分解点147℃)、1, 6-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物C、融点132℃、分解点145℃)、1, 10-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物D、分解点147℃)、1, 2-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)エタン(化合物E、分解点149℃)、1, 3-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物F、分解点153℃)、1, 6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物G、融点109℃、分解点122℃)、1, 10-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物H、分解点116℃)などを挙げることができる。

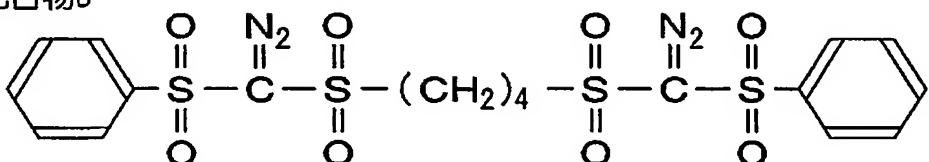
【0027】

【化5】

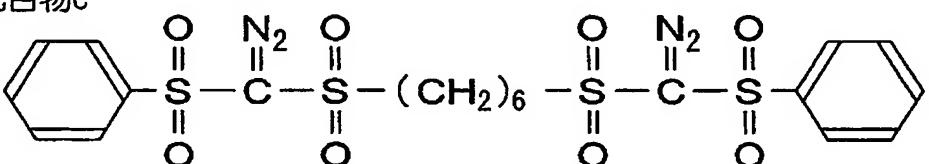
化合物A



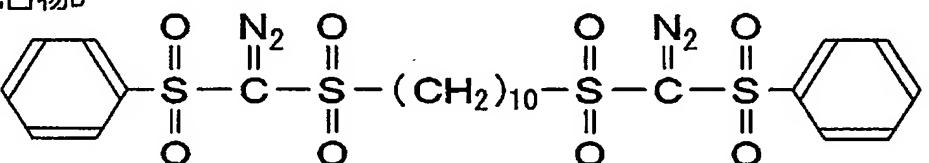
化合物B



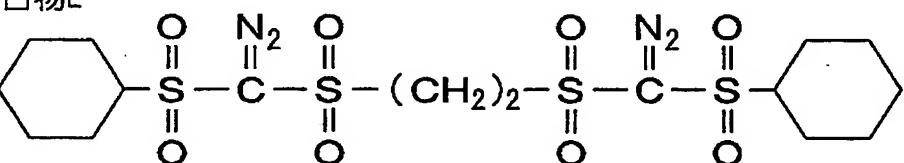
化合物C



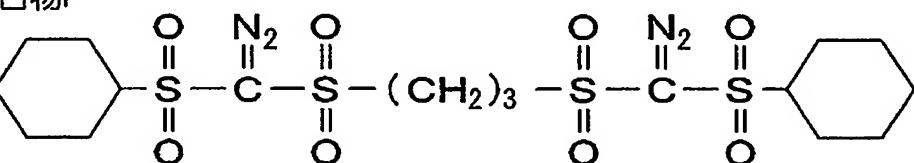
化合物D



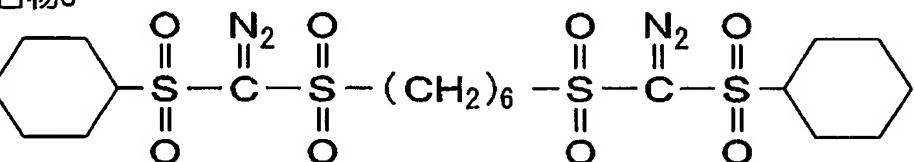
化合物E



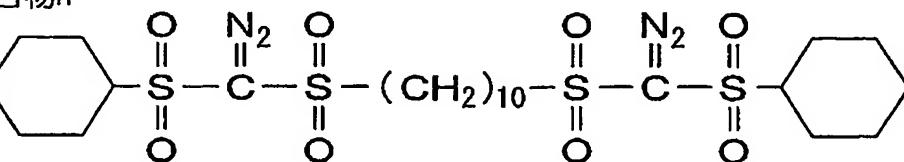
化合物F



化合物G



化合物H



【0028】

上述の酸発生剤の中でも、化合物の分解点が120℃以上、好ましくは120℃～160℃である。

出証特2004-3025374

0℃の酸発生剤が好ましく、その中では特にポリ(ビススルホール)ジアゾメタン系酸発生剤が好ましく、化合物Gを用いることが最も好ましい。分解点が120℃以上の酸発生剤を用いることで、120℃以上とすることで、ブリベーカや露光後過熱の際に、分解や昇華を生じない為好ましい。該ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン系酸発生剤は上記3成分系化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物と組みあせて用いるとブリベーカ温度が高いときでも、(A)成分と(C)成分の架橋が良好に進行するため好ましい。

これらの発生剤酸発生剤は1種単独で、または2種以上混合して用いることができる。

(B)成分は1種または2種以上混合して用いることができる。

#### 【0029】

##### ・(D)含窒素有機化合物

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物(D)(以下、(D)成分という)を配合させることができる。

この(D)成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリー-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのような第3級アルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常0.01~5.0質量部の範囲で用いられる。

#### 【0030】

##### ・(E)成分

また、前記(D)成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体(E)(以下、(E)成分という)を含有させることができる。なお、(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当り0.01~5.0質量部の割合で用いられる。

#### 【0031】

##### ・有機溶剤

本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤に溶解させて製造することができる。

有機溶剤としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とができるものであればよく、従来、化学增幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレ

ングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）と極性溶剤との配合比は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1:9~8:2、より好ましくは2:8~5:5の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比が好ましくは2:8~5:5、より好ましくは3:7~4:6であると好ましい。また、有機溶剤として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種とγ-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30~95:5とされる。有機溶剤の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度2~20質量%、好ましくは5~15質量%の範囲内とされる。

### 【0032】

#### <その他の任意成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

### 【0033】

#### 第2の実施形態

第2の実施形態では、第1の実施形態において説明した前記（A）成分と前記（C）成分との反応性生成物からなる酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂（A'）及び前記（B）成分を含む2成分系化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物において、

前記（A）成分は、前記一般式（I）で表される（ $\alpha$ -メチル）ヒドロキシスチレンから誘導される単位（a1）と、酸解離性溶解抑制基を有さないアルカリ不溶性単位（a2）とを有し、かつ当該（A）成分の2.38質量%のTMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液に対する溶解速度が10~100nm/秒であることを特徴とする化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物である。

即ち、前記第1の実施形態の（A）アルカリ可溶性樹脂と（C）架橋性ポリビニルエーテル化合物の組み合わせにかえて、これらの反応性生物及び前記（B）成分を前記有機溶剤に溶解させてなるものである。

### 【0034】

- ・（A'）前記（A）成分と前記（C）成分との反応性生成物からなる酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂

（A）成分と（C）成分との反応生成物（以下（A'）成分という）について説明する。

- ・（A'）成分

（A'）成分は前記（A）成分と前記（C）成分とを反応させて得られる反応生成物であり、アルカリ水溶液に対して難溶性または不溶性であって酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する特性を有する。

これらの（A）成分と、（C）成分とを反応させると、通常（C）成分の片方の末端のビニル基が（A）成分の、例えば側鎖のフェノール性水酸基に結合した構成単位を備えた

反応生成物が得られる。

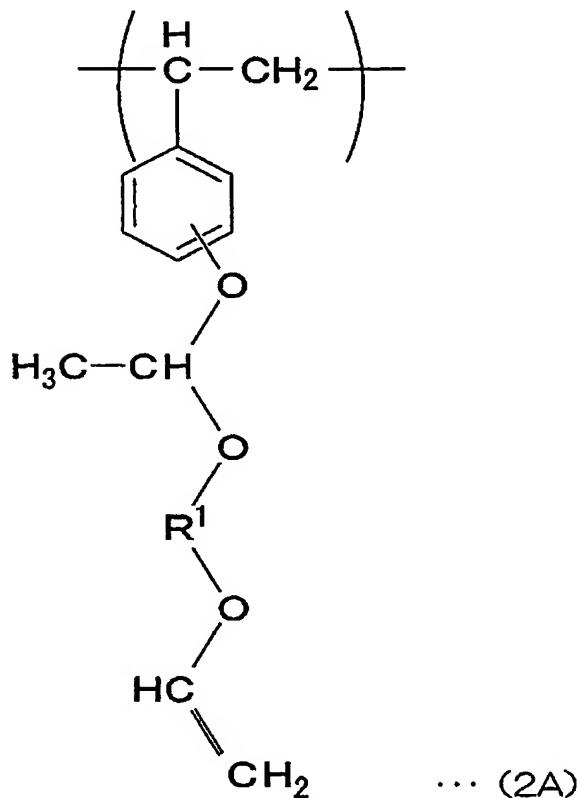
かかる構成単位の具体例としては、下記一般式（2A）で表される構成単位が挙げられる。

また、(A)成分と(C)成分とを反応させると、(C)成分の両方の末端のビニル基が(A)成分中の、例えば側鎖の2つのフェノール性水酸基にそれぞれ結合した部分が存在する反応生成物が得られる。かかる構成単位の具体例としては、下記一般式（2B）で表される分子間架橋部分が挙げられる。

なお、通常は(C)成分の片方の末端のみが結合した構成単位（例えば（2A））と、両方が結合した部分（例えば（2B））の両方が存在する反応生成物（a）が得られる。

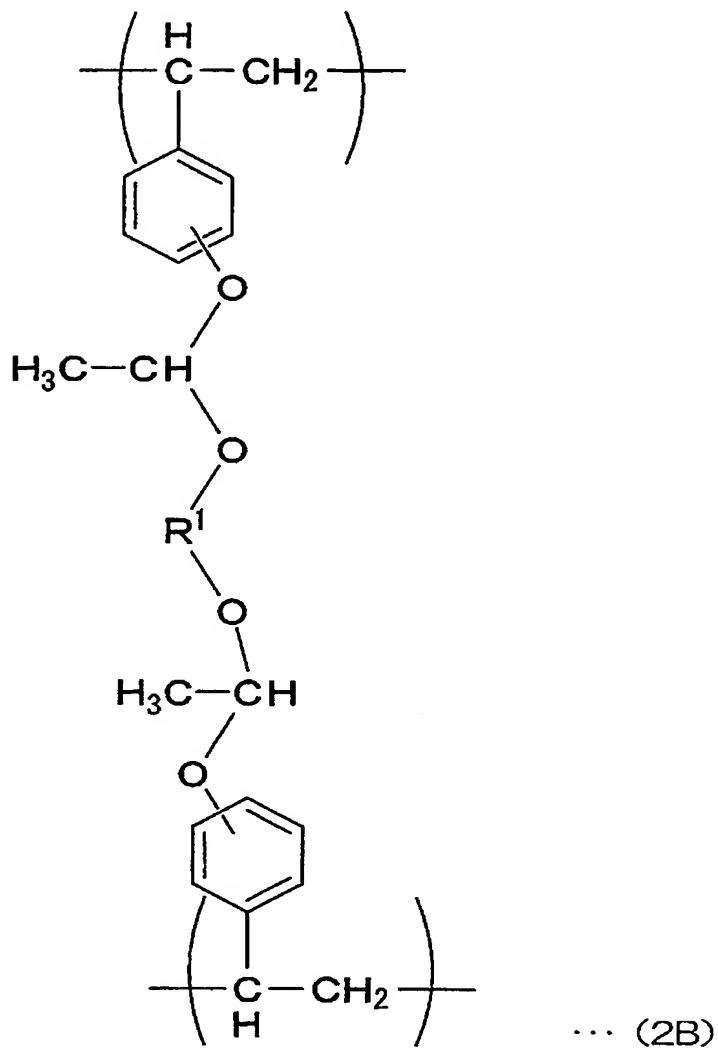
【0035】

【化6】



【0036】

【化7】



【0037】

 $\text{R}^1$  は前記と同じである。

【0038】

この例における (A') 成分は、好ましくは酸触媒の実質的な不存在下で、上記 (A) 成分と上記 (C) 成分とを反応させることにより得ることができる。これにより、(A) 成分中に (C) 成分による架橋構造が形成され、レジスト組成物中のベース樹脂 (A') は、レジストパターン形成時に用いられるアルカリ現像液等のアルカリ性水溶液に対して、好ましくは難溶性または不溶性となる。

また、前記 (C) 成分が (A) アルカリ可溶性樹脂の側鎖の水酸基と予め結合していることにより、化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物の経時変化が抑えられ、感度経時の少ない材料となる。

そして、当該化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物を塗布し、加熱すると、レジスト被膜が形成される。このとき、例えば (A') 成分の側鎖の未反応のフェノール性水酸基が残存している場合には、前記構成単位 (2A) の末端ビニル基と反応し、さらに架橋構造が形成される。

そして、この架橋構造を有する (A') 成分に、露光によって (B) 成分から発生した酸が作用すると、当該架橋構造が解裂し、(A') 成分のアルカリ性水溶液に対する溶解

性が増大する。

本実施形態においては、(A)成分と(C)とを予め反応させているため、プレベーク時に必ずしも架橋反応を進行させる必要がなく、プレベークの温度条件等の制限が少なくなるため、具体的には120℃以下の温度でも架橋反応を進行させることも可能であり、好ましい。

#### 【0039】

なお、(A)成分と(C)成分とを反応させる際に、酸成分濃度を厳密にコントロールすることが好ましいが、経時安定性の件から、酸成分が不純物として(A)成分中に含まれているのは好ましくない。そのため(C)成分と反応させる前に、(A)成分に含まれる酸成分を除く操作を厳しく行なうことが好ましい。なお、酸成分はガスクロマトグラフィー等により分析することができる。酸成分の除去方法としては、公知の方法を挙げることができ、例えばイオン交換樹脂の使用、純水洗い、アルカリによる中和などの方法を適用することができる。

そして、(C)成分との反応前の(A)成分中の酸成分の濃度は0.1ppm以下、特に0.01ppm以下にしておくことが好ましい。

#### 【0040】

(C)成分は、(A)成分に対して5～50質量%、好ましくは10～30質量%の割合で用いられる。下限値以上とすることにより、架橋反応が十分に進行せずに、未露光部と露光部とのコントラストが低下するなどの不都合を防ぐことができる。上限値以下とすることにより、レジスト被膜内の組成の均一性が得られず、リソグラフィー特性が低下する等の不都合を抑制できる。

(A')成分の質量平均分子量(M<sub>w</sub>:ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の値)は例えば20000～150000、好ましくは30000～100000であることが、経時安定性の点、ディフェクト低減の点から好ましい。また、この範囲であれば溶剤不溶性となったり、耐ドライエッキング性が低下したりすることを防ぐことができる。

なお、(A')成分の分散度(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>:M<sub>n</sub>は数平均分子量)は、解像性向上、ディフェクト低減の点から、1.0～5.0、好ましくは1.0～3.0であることが好ましい。該(A')成分は後述する(B)成分を含む2成分系化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物に好適に用いられる。

- ・ (A)成分

第1の実施形態と同様である。

- ・ (C)成分

第1の実施形態と同様である。

第1の実施形態と、第2の実施形態とでは、プリベーク前に予め(A)成分と(C)成分との反応生成物が形成されているか、プリベーク時に当該反応生成物が形成されるかという点のみが異なり、露光、P E B、現像工程の操作は同様である。よって、解像性の向上、ディフェクトの低減等の点において、第2の実施形態においても第1の実施形態と同様の効果が得られる。

- ・ (B)成分

第1の実施形態と同様である。第2の実施形態においては前述する様に第1の実施形態のような120℃以上のプレベークにとらわれず、80℃程度まで低温化できプレベークの選択の幅が広がり好ましい。そのため、(B)成分も該ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン系酸発生剤にとらわれず、酸発生剤の選択の幅が広がり好ましい。中でも、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類が解像性に優れ好ましい。

- ・ (A')、(B)及び(C)以外のその他成分

第1の実施形態と同様である。

- ・組成物の製造方法

(A)成分と(C)成分を反応させて用いる以外は第1の実施形態と同様である。

#### 【0041】

なお、本発明においては、第1の実施形態と第2の実施形態を適宜組み合わせて化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物とすることもできる。

#### 【0042】

##### [レジストパターンの形成方法]

本発明のレジストパターン形成方法は例えば以下の様にして行うことができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80℃以上、好ましくは120℃以上、150℃以下の温度条件下、プレベーク（PAB）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えばKrF露光装置などにより、KrFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。

なお、前記第1の実施形態の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物を用いる場合は、プレベークの条件は、好ましくは100℃以上、さらに好ましくは120～150℃であり、前記第2の実施形態の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物を用いる場合は、架橋構造形成の点から、プレベークの条件は80℃以上、好ましくは90～110℃とすることが望ましい。

次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～1.0質量%TMAH水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。特に、本発明にかかる化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物は、KrFエキシマレーザーに対して有効である。

#### 【0043】

本発明の化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物及びレジストパターンの形成方法においては、良好な解像性が得られる。例えばKrFエキシマレーザー等の短波長の光源を使用した場合に要求される微細なパターンを解像できる。さらに具体的には、例えばL&S（ラインアンドスペース）パターンの場合、好ましくは幅300nm以下程度のパターンの解像が可能となる。さらに、ディフェクトの低減を実現できる。よって、微細なパターンの不具合が解消され、高集積化において非常に有利である。

良好な解像性が得られる理由は定かではないが、(A)成分の溶解速度が小さいことにより、未露光部分の溶解性と、露光部分の溶解性の差が大きくなることが要因の一つではないかと推測される。

ディフェクトの低減については、(A)成分又は(A')成分は、酸解離性溶解抑制基で保護したものとする必要がないため、アルカリ現像液で現像した後、純水等でリーンスする際にディフェクトの原因となるアルカリ現像液に溶けていたものが析出する等の不具合が生じにくいことが要因の一つなのではないかと推測される。

また、ラインエッジラフネス（LER：ライン側壁の不均一な凹凸のこと）も抑制できる。LERの低減はディフェクトと同様の要因によるものではないかと推測される。

また、レジストパターンの形成において、未露光部は(C)成分により架橋構造が形成された、比較的高分子量のベース樹脂を含む被膜となるため、レジストパターンの耐熱性が高いという効果も得られる。

また、(B)成分から発生する酸成分により、アルカリ難溶性または不溶性からアルカリ可溶性に変化させるエネルギーは比較的低く、PEB条件を緩和できる等の効果も得られる。

#### 【実施例】

##### 【0044】

##### [実施例1]

下記材料を下記有機溶剤に溶解して化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物を製造した。

【0045】

(A) 成分 100質量部

[ (A) 成分中の構成単位 (a1) : 上記一般式 (I)において、Rが水素原子、m=1で、o位に水酸基が結合したヒドロキシスチレン単位 (A) 成分中 80モル% ]

(A) 成分中の構成単位 (a2) : 上記一般式 (II)において、R=水素原子、n=0のスチレン単位 (A) 成分中 20モル%

(A) 成分の溶解速度: 24 nm/秒

(A) 成分の質量平均分子量 10000、分散度 = 1.8 ]

(B) 成分: 上記化合物 (G) で表される酸発生剤 5質量部

【0046】

(C) 成分: シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル (CHDVE) 20質量部

(D) 含窒素有機化合物: トリエタノールアミン 0.1質量部

有機溶剤: PGMEA/EL = 6/4 (質量比) 630質量部

【0047】

[比較例1]

樹脂成分 100質量部

[上記一般式 (I)において、R=水素原子、m=1で、o位に水酸基が結合した構成単位 (a1) のみからなるヒドロキシスチレン樹脂 (質量平均分子量 12000、分散度 = 2.2) の水酸基の39モル%を1-エトキシエチル基で保護した樹脂 75質量部と、上記一般式 (I)において、R=水素原子、m=1で、o位に水酸基が結合した構成単位 (a1) のみからなるヒドロキシスチレン樹脂 (質量平均分子量 12000、分散度 = 2.2) の水酸基の35モル%をt-booc基で保護した樹脂 25質量部との混合物 溶解速度: 0.5 nm/秒] (B) 成分: ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン 5.0質量部

(D) 成分: 実施例1と同様

有機溶剤: PGMEA 600質量部

【0048】

[比較例2]

(A) 成分: ポリヒドロキシスチレン (分子量 12000、分散度 2.2100 質量部)

溶解速度: 500 nm/秒以上

(B) 成分: 比較例1と同様

(C) 成分: CHDVE 20質量部

(D) 成分: 比較例1と同様

【0049】

[評価方法]

上記実施例1および比較例1、2で得られた化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物について、以下の評価 (1) ~ (2)を行った。)

(1) 解像性評価

表面にヘキサメチルシラザン (HMDA) 处理した8インチSi基板上にレジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、実施例については130℃、60秒間、比較例1については100℃、60秒間、比較例2については130℃、60秒間の条件でそれぞれプレベーク処理して乾燥し、膜厚420nmのレジスト膜を得た。

次いで、KrF露光装置 (製品名「NSR-S203B」、ニコン社製、NA=0.60、σ=0.65)により、KrFエキシマレーザー (248 nm)を、マスク (バイナリー)を介して選択的に照射 (選択的露光) した後、実施例については130℃、60秒間、比較例1については110℃、60秒間、比較例2については130℃、60秒間の条件でそれぞれPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル現像し、その後10秒間、純水を用いて水リヌスした。振り切り乾燥を行った後乾燥させてL&S (ラインアンドスペース) パターンを得た。

形成した。

ライン幅300nm、ピッチ600nmのL&Sのレジストパターンを忠実に再現できる露光量(EOP<sub>300</sub>、単位:mJ/cm<sup>2</sup>)を求めた。上記EOP<sub>300</sub>にて選択的露光を行い、形成されたパターンを走査型電子顕微鏡で観察した。

その結果、実施例1は190nm(ピッチ380nm)のL&Sパターンを33mJ/cm<sup>2</sup>にて解像できたが、比較例1では28mJ/cm<sup>2</sup>にて220nm(ピッチ440nm)のL&Sパターンまでしか解像できなかった。比較例2は現像の際にすべてレジスト膜がすべて溶解してしまった。

#### 【0050】

##### (2) ディフェクト評価

上記評価(1)で形成されたレジストパターンについて、ディフェクトを、KLAテニコール社製の表面欠陥観察装置KLA2132(製品名)を用いて測定し、ウェハ内の欠陥数を評価した。

その結果、1枚のウェハ当たりの欠陥数は、実施例1では5個、比較例1では260個であった。比較例2はレジスト膜がすべて溶けてしまった為、評価できなかった。

#### 【0051】

上記実施例及び比較例の評価の結果より、本発明に係る化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物では、解像性の向上及びディフェクト低減の効果が得られることが確認できた。

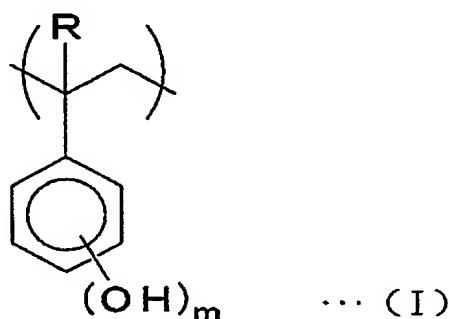
【書類名】要約書

【要約】

【課題】解像性の向上とディフェクトの低減を実現できるポジ型レジスト組成物の提供

【解決手段】(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)酸発生剤、及び(C)架橋性ポリビニルエーテル化合物を含むホトレジスト組成物又は(A')前記(A)成分と前記(C)成分との反応性生成物からなる酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂及び前記(B)成分を含むホトレジスト組成物において、前記(A)成分は、下記一般式(I)

【化1】



(式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、mは1～3の整数を表す。)で表される単位(a1)と、酸解離性溶解抑制基を有さないアルカリ不溶性単位(a2)とを有し、かつ当該(A)成分の2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度が10～100nm/秒である化学增幅型ポジ型ホトレジスト組成物。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-426503
受付番号	50302117002
書類名	特許願
担当官	鎌田 桢規 8045
作成日	平成16年 1月 8日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000220239
【住所又は居所】	神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
【氏名又は名称】	東京応化工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100106909
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	棚井 澄雄

## 【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 三義

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100106057
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	柳井 則子

特願2003-426503

ページ： 2/E

出証特2004-3025374

特願 2003-426503

出願人履歴情報

識別番号

[000220239]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住所 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
氏名 東京応化工業株式会社